

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-139875

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月24日

D 06 M 15/55
C 03 C 25/02
D 06 M 13/506768-4L
8017-4G
6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 無機繊維用サイジング剤組成物

⑮ 特 願 昭58-248523

⑯ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑰ 発 明 者 浅 黄 康 策 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 木 付 健 次 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熱 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

無機繊維用サイジング剤組成物

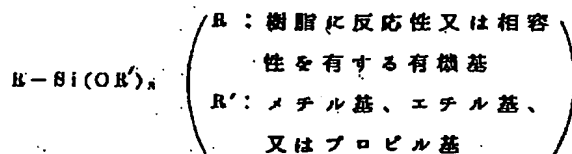
2. 特許請求の範囲

- 1) 下記の物質①、②及び③よりなる無機繊維用サイジング剤組成物

① エポキシ樹脂を、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤又はこれらの混合物を乳化剤として、水に分散させたエポキシエマルジョン

② シランカップリング剤

一般式



③ アミン類

- 2) エポキシエマルジョンの一部のエポキシ基が乳化剤と反応していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無機繊維用サイジ

ング剤組成物

8. 発明の詳細な説明

本発明は炭素繊維、アルミナ繊維、シリコンカーバイド繊維、ボロン繊維、ジルコニア繊維、ガラス繊維等の無機繊維用のサイジング剤に関する。更に詳しくは、無機繊維の集束性、取扱性、耐摩耗性、及び該繊維を用いた繊維強化プラスチック(FRP)の物性を向上させるためのサイジング剤に関するものである。

炭素繊維、アルミナ繊維、シリコンカーバイド繊維等の無機繊維は軽量、高強度、高弾性率という特長をもっている。そのため、複合材料の強化材として、航空機、輸送機械、スポーツ用品等の分野で重要な位置を占めている。無機繊維を用いた複合材料を製作するには、フィラメントウィンドイング法、ブルトルージョン法、ブリブルグ法等の方法が用いられるが、この時無機繊維は、トウ状、トウを引伸ばしたシート状、トウを織った織物状で使用される。しかし上記成形加工中に無機繊維は毛羽立ちが起りやすく、

取扱い性が問題であるため、これらのトウにはポリビニルアルコール等のサイズ剤が付与される。これらのサイズ剤には一般に次のような性能が要求される。

- ① 単糸を集束して、毛羽立ちを防止し、トウを取り扱いやすくすること。
- ② トウの耐摩耗性を向上させ、単糸間、トウ間さらにはトウとガイド、ローラー等との接触、摩擦による繊維の摩耗、損傷を小さくすること。
- ③ 樹脂液中、又は浴媒中で、トウを押し拡げようとした場合、容易に押し拡げできると。
- ④ 集束されたトウが十分な可撓性を有すること。
- ⑤ 樹脂マトリックスと相容性が良いこと、すなわち、樹脂がトウ中に容易に含浸し得ること。
- ⑥ 無機繊維と樹脂マトリックスの接着性が良いこと。

は、特に向上は期待し得ない。

本発明者らは、このような状況に鑑み、要求された性能をすべて満たすようなサイズ剤を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明の目的は、無機繊維トウに集束性、ハンドリング性、可撓性を付与し、さらに押し拡げ性が良好で、かつこの繊維を用いたFRPの物性を向上させる、サイズ剤処法を提供するにある。

このような本発明の目的は次のような物質を成分とするサイズ剤を使用することにより達成される。

- ① エポキシ樹脂を陰イオン性活性剤、非イオン性活性剤、又はこれらの混合物を乳化剤として、水に分散させたエポキシエマルジョン。さらにこのエポキシエマルジョンの一部のエポキシ基を乳化剤と開環反応させることは、エマルジョンの安定性を増す上で有用である。

- ② 一般式 $R-Si(OR')_3$ で表わされるシラ

これらの要求を満たすために、種々のサイズ剤処法が提案されて使用されているが、必ずしもこれらの要求をすべて満たすものにはなっていないのが現状である。

すなわち、ポリビニルアルコールなどの一般に用いられるサイズ剤は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等、通常無機繊維を使用したFRPに用いられる、熱硬化性樹脂に対する相容性の点で問題がある。これらのエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂をサイズ剤に使用する例もあるが、低分子量で低粘度の場合は、十分な集束性が得られず、又ベタツキにより、ローラー、ガイド等に毛羽がへばりつくトラブルも発生する。高分子量のものを用いると、収束性は充分であるが、可撓性が失われ、又、押し拡げが不十分となる。さらにエポキシ樹脂を適当な分散剤を用いてエマルジョン化して使用する例もある。この場合、収束性、可撓性、押し拡げ性等は満足なものが得られるが、この繊維を用いたFRPの物性という点で

ンカップリング剤。

（式中Rは樹脂に反応性又は相容性を有する有機基、R'はメチル基、エチル基、又はプロピル基のうちのいずれか）である。

- ③ アミン類

さらに平滑剤を含むことも有用である。

本発明において、①のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAシグリシジルエーテルなどのビスフェノール型のもの、フェノールノボラック、クレゾールノボラックの誘導体などのフェノール型のもの、ジアミノジフェニルメタンテトラグリシジルエーテルなどのジアミノジフェニルメタン誘導体、N,N,O,トリグリシジルm-アミノフェノールなどの8官能エポキシ樹脂、ポリエーテル型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、エポキシ化ブタジエンなどがあげられる。また、これに作用させる乳化剤としては、アルキルサルフェード、アルキルエーテルサルフェート、

などのナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ノルマルドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリルメチルタウリン酸ソーダ、ジオクチル・スルホコハク酸ナトリウムなどの陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンオレイル・エーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、アルキルアルキロールアミド、ポリオキシエチレンジステアレートなどの非イオン性界面活性剤があげられる。エポキシ樹脂と界面活性剤との混合比は陽イオン性界面活性剤の場合、エポキシ/界面活性剤の重量比が99/1~80/20程度が望ましく、非イオン性界面活性剤の場合は、80/20~50/50程度が望ましい。これらのエマルジョンは、エポキシ樹脂と界面活性剤とを、上記の割合で水中に分散混合することによって得られる。その際の濃度は、

固形分10~80重量%程度が望ましい。サイズ剤として使用する場合は、後述するように、所望の濃度まで希釈して使用する。さらにここで用られるエポキシ樹脂のエポキシ基の一部を界面活性剤と開環反応させ、変成して用いることも、エマルジョンを安定化させるうえで有効である。

④のシランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、β-(8,4エポキシクロエチル)-エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン等を用いることができる。

⑤のアミン類としては、ポリメチレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン及びそれらのエポキシ化合物とのアダクトなどの変成脂肪族

ポリアミン、m-フェニレンジアミンなどの芳香族アミン、N-メチルピペラジンなどの第二アミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの第三アミンなどを用いることができる。

平滑剤としては、テトラエチレンペンタミン誘導体、エステルオイル等を用いることができる。

これらの成分を、無機繊維にサイズ剤として使用する時の組成、濃度は、無機繊維の種類、樹脂マトリックスの種類、及びその繊維を使ってFRPを製造するプロセスによって変わるが、好ましい濃度としては水溶液中で、④エポキシエマルジョン固形分0.1~5wt%、④シランカップリング剤0.1~5wt%、⑤アミン類0.05~1.0wt%、平滑剤0~0.1wt%程度である。又、サイズ剤エマルジョン溶液のpHは使用するシランカップリング剤が、最も有効である領域に設定する必要がある。

る。例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用する場合はpH4~7に設定するのが望ましい。

本サイズ剤を無機繊維に付着させる手段としては、サイズ剤溶液に浸漬する方法、キスロールによる方法、エマルジョンをスプレーする方法等の公知の方法が使用できる。又最適なサイズ剤付着量は、繊維の種類によって異なるが、例えば、炭素繊維では、重量当り、0.01~10重量%、好しくは0.1~5重量%の範囲量にするのが良く、アルミナ繊維では、0.02~1.5重量%好しくは0.2~7重量%の範囲にするのが良い。これより少ない場合は、十分な集束性が得られず、毛羽が発生しやすい。又これより多い場合は、トウの可撓性が損われ、又樹脂マトリックスの硬化挙動などに悪影響を及ぼし、最終的に得られるFRPの物性が低下する。このようにして得られる本発明のサイズ剤組成物で処理された無機繊維フィラメントは、従来のポリビニ

ルアルコール系サイズ剤で処理されたものに比べ良好な集束性、ハンドリング性を有し、プリプレグ作成、フィラメントワインディング成形などのFRP成形用に有用に利用し得る。

又、これらのサイズ剤で処理された無機繊維は、従来のものに比べ、繊維と樹脂の界面での接着強度に優れ、耐水性などの物性も改良される。以下、実施例によって更に本発明を説明するが、本発明の内容はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

ビスフェノール A ジグリシジルエーテルタイプエポキシ樹脂 (スミエポキシ[®] EAL 128 : 住友化学製) とドデシルベンゼンスルホン製ソーダとを反応させ、エポキシエマルジョンをつくった。蒸留水中に、このエマルジョンを固形分が 2 重量% になるように、希釈した。これに γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 1 重量%、N, N-ジメチル

ベンジルアミンを 0.6 重量% になるように溶解させた。さらにエステルオイルエマルジョンを固形分が 0.7 重量% になるように混合した後、酢酸にて pH を 6 に調整した。このサイジング剤により、アルミナシリカ繊維 (Al₂O₃ 85 重量%、SiO₂ 15 重量%、引張強度 180 kg/mm²、引張弾性率 21 t/mm² : 以下 ALF と称する) とトウ (径 17 μ の単糸 1000 本より成る) をサイジング処理した。処理は上記 ALF を、該サイジング剤浴中を 8.6 m/分の速度で連続的に通過せしめ、該サイジング剤を単糸間に十分浸透させ、次に余分の処理剤を絞りローラー等で絞り取った後 120℃ で 80 秒間乾燥することによって行った。この時、サイジング剤付着量は 2.18 重量% であった。このようにして得られた ALF トウを引揃え、この引揃えシートに「スミエポキシ ELM 484[®]」(住友化学社製エポキシ樹脂。成分：ジアミノジフェニルメタンのポリグリシジルエーテル) 60 重量部、

「スミエポキシ E8CN220HH[®]」(住友化学社製エポキシ樹脂。成分：クレゾールノボラックのポリグリシジルエーテル) 15.5 重量部、ジアミノジフェニルスルホン 20 重量部、ジシアンジアミド 2.8 重量部、N, N-ベンジルジメチルアミン 0.2 重量部から成る樹脂組成物を含浸させ、プリプレグシートを作成した。このプリプレグシートを巾 100 mm 長さ 150 mm の大きさに裁断し、これを 17 枚積層した後オートクレーブ中にて 6 kg/cm² の窒素圧にて 180℃ 1 時間のオートクレーブ成形を行った。厚み 2.0 mm、繊維体積含有率 (以下 Vf と称する) 59.8% の平板状成形体を得られた。この成形体を巾 6 mm の試験片にした後、一部の試験片を 100℃ の沸騰水中で 100 時間煮沸した。

このものの煮沸前の曲げ強度は 160 kg/mm²、煮沸後の曲げ強度は 148 kg/mm² であり、保持率は 92.5% であった。又層間剪断強度 (IL88) は煮沸前が 18.5 kg/mm² 煮沸後が

9.5 kg/mm² であり、保持率は 70.4% であった。

比較例 1

未処理の ALF を用い実施例 1 と同様の方法で同じ樹脂組成物を使用した引揃えプリプレグを作り、これを用いて同様にオートクレーブ成形にて成形体を作り、実施例 1 と同様の試験を行った。曲げ強度は、煮沸前で 155 kg/mm²、煮沸後で 115 kg/mm² であり、保持率は 74.2% であった。又 IL88 は煮沸前で 11 kg/mm²、煮沸後で 2.5 kg/mm² であり保持率は 22.7% であった。

比較例 2

ALF トウを、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、N, N-ベンジルジメチルアミンを含まないことを除けば実施例 1 と同様のサイジング剤によって、同様に処理した。この時サイジング剤付着量は 2.05% であった。これを用いて成形した ALFRP について実施例 1 と同様の試験を行った。曲げ強度は、

煎沸前で155 kg/m²であり、煎沸後で120 kg/m²であり、保持率は77.4%であった。
又、1L88は煎沸前で125 kg/m²、煎沸後で5.7 kg/m²であり、保持率は45.6%であった。